

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

24 21753M.0490
PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁶ :

C23C 26/02, 8/36

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/29274

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

2. November 1995 (02.11.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/01594

(22) Internationales Anmeldedatum: 26. April 1995 (26.04.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 14 531.4	26. April 1994 (26.04.94)	DE
P 44 36 163.7	10. Oktober 1994 (10.10.94)	DE
P 44 44 297.1	13. December 1994 (13.12.94)	DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): IGEN-
WERT GMBH [DE/DE]; Rauchstrasse 5, D-81679
München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): IGENBERGS, Eduard
[DE/DE]; Hiltensperger Strasse 53, D-80796 München
(DE). SPÖRER, Josef [DE/DE]; Hauptstrasse 12, D-84072
Reichertshausen (DE).

(74) Anwälte: MANITZ, Gerhart usw.; Robert-Koch-Strasse 1, D-
80538 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE,
CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.

(54) Title: PROCESS FOR INCORPORATING MATERIAL INTO THE SURFACE OF A SOLID BODY AND ALTERING IT, IN
PARTICULAR THE SURFACE OF A MATERIAL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BEAUFSCHLAGUNG UND BEEINFLUSSUNG EINER FESTKÖRPEROBERFLÄCHE, INS-
BESONDERE EINER WERKSTOFFOBERFLÄCHE

(57) Abstract

A process is disclosed for incorporating material into the surface of a solid body by means of a short-duration pulse of a mass of
high energy and density. Additional treatment can be carried out to further improve the characteristics of the surface layers thus created.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Beaufschlagung einer Festkörperoberfläche mittels eines kurzzeitigen Impulses einer Masse hoher Energie
und Dichte beschrieben, wobei zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften der erhaltenen Oberflächenschichten Zusatzbehandlungen
möglich sind.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

VERFAHREN ZUR BEAUFSCHLAGUNG UND BEEINFLUSSUNG
EINER FESTKÖRPEROBERFLÄCHE, INSBESONDERE
EINER WERKSTOFFOBERFLÄCHE

1. BESCHREIBUNG DES VERFAHRENS

Eine kurzzeitig wirkende Strömung eines hochenergetischen Plasmas wird auf die zu beeinflussende Oberflächenschicht gerichtet. Dieser Plasmapulss muß hinsichtlich chemischer Zusammensetzung, Temperatur, Dichte und Geschwindigkeit so geartet sein, daß folgende Vorgänge erfolgen:

Die Oberflächenschicht wird aufgeschmolzen. In dieser aufschmelzenden bzw. aufgeschmolzenen Schicht herrscht kurzzeitig eine hohe Temperatur. Beim Auftreffen von Plasma auf diese aufgeschmolzene Oberflächenschicht entsteht kurzzeitig ein Gesamtdruck, der eine in dieses Material hineinlaufende Schockwelle erzeugt. Im Nachlauf dieser Stoßwelle werden Bestandteile des Plasmapulsses in diese Randschicht transportiert. Zugleich erfolgt eine Diffusion der das Plasma bildenden Gase in die Randschicht.

Die Dauer der Einwirkung des Plasmapulsses auf die zu behandelnde Oberflächenschicht, wie auch die dabei zugeführte Energie, sind so eingerichtet, daß zum einen die aufgeführten Vorgänge stattfinden können, daß aber zum anderen auch eine Kurzzeiterstarrung erfolgen kann.

Bei geeigneter Ausbildung und Zusammensetzung der zu behandelnden Oberflächenschicht kann, wenn die aufgeführten Voraussetzungen geeignet ausgewählt werden, eine Rascherstarrung eintreten. Dabei entstehen Nichtgleichgewichtsphasen und nanokristalline Strukturen.

Die Wirkdauer eines solchen Pulsses ist durch die gewünschte Schichtdicke, die die Wirkdauer und die gesamte zugeführte Energie bestimmt, sowie durch den gewünschten Endzustand nach der Behandlung bestimmt. Diese hängt von der Abkühlgeschwindigkeit ab, die mit zunehmender Wirkdauer und Energiezufuhr abnimmt. So ist für einen Endzustand eine bestimmte Kombination von Zusammensetzung und Wirkdauer sowie Temperatur und Dichte des Plasmapulsses einerseits und Zusammensetzung, Konfiguration und physikalisch-chemischer Ausgangszustand des Werkstoffs andererseits erforderlich.

Eine bestimmte, optimale Konfiguration der genannten Parameter ist stets Teil der hier beschriebenen Erfindung und ergibt sich zwangsläufig aus den hier aufgeführten Regeln.

Durch eine Stoßstromentladung eines elektrischen oder elektromagnetischen Ener-

giespeichers wie zum Beispiel einer Kondensatorbank wird in einem elektrothermischen Beschleuniger ein hochenergetisches, unter hohem Druck stehendes Plasma erzeugt. Der Plasmapulst trifft auf die Werkstoffoberfläche. Durch die Wechselwirkung zwischen Plasma und Werkstoff, also durch Energiezufuhr, wird eine oberflächennahe Schicht von ca. 25 μm Dicke und mehr in den schmelzflüssigen Zustand übergeführt, durch mitgeführte Zusätze im Plasmapulst in ihrer chemischen Zusammensetzung verändert und durch Energieabfuhr in das kalte Grundmaterial sofort wieder erstarrt. Die Beeinflussung der Oberfläche ist dabei abhängig vom Plasmapulst. Die Temperatur beträgt dabei 10^4 K, der kurzzeitige Druck 1 bis 5 kbar, die Dichte $0,1 \text{ kg/m}^3$, die Geschwindigkeit ca. 3,5 km/s und die Einwirkdauer 10 bis 100 μs . Die Wärmeabfuhr in das Grundmaterial bei Raumtemperatur erfolgt dabei mit etwa 10^6 K/s , die Leistungsdichte beträgt an der Wirkstelle bei einer Plasmapulstdauer von ca. $50 \mu\text{s}$ 10^6 bis 10^7 W/cm^2 .

Aus einer so schnellen Erstarrung ergeben sich Nichtgleichgewichtszustände. Die so modifizierte Randschicht enthält metastabile Phasen, wie die ϵ -Phase oder Austenit (siehe Abbildungen aus 1. Zusatzanmeldung vom 3.3.94), und besitzt einen sehr feinkristallinen bzw. feinkörnigen Schichtaufbau im Nanometerbereich. Durch das zusammen mit der Rascherstarrung erfolgende Einlegieren von Kohlenstoff wird in der Randschicht eine deutliche Steigerung der Mikrohärtة erreicht.

2. SPEZIELLE BEAUFSCHLAGUNGSFORMEN

Einbringung von Zusatzstoffen, insbesondere von Kohlenstoff muß so erfolgen, daß dieser Kohlenstoff in einen solchen Zustand auf der zu behandelnden Oberfläche auftritt, der für diese Behandlung besonders geeignet wird. Hierbei erweist es sich als vorteilhaft, die Verweildauer der Zusatzstoffe im Plasma während dessen Aufbringung möglichst so zu gestalten, daß der zunächst in Pulverform (Graphit) vorliegende Kohlenstoff in ein molekulares und/oder sogar atomares Gas umgewandelt wird. Die Oberflächenbeeinflussung soll möglichst gleich anschließend an den Aufheiz- und Beschleunigungsvorgang erfolgen. Durch eine Variation der in dem Beschleuniger zugeführten Energie kann die Zusammensetzung und die Struktur gezielt verändert werden. Sie ergibt sich, wie in Abb. 1 und Abb. 2 gezeigt, durch eine Veränderung der zugeführten Energie. Im Vergleich zu Abb. 1 entsteht die in Abb. 2 sichtbare Struktur, die ein martensitisches Gefüge ist und nur etwa 50 % der Härte bei Abb. 1 aufweist.

Damit ergeben sich Variationen der Oberflächenmodifikation wie zum Beispiel die folgenden, schon ausgeführten Varianten:

1. unlegierter Baustahl St37 mit Kohlenstoffzusatz im Plasmapuls
2. austenitischer Chrom-Nickel Stahl X12CrNi18.8 mit Kohlenstoffzusatz im Plasmapuls
3. austenitischer Chrom-Nickel Stahl X12CrNi18.8 mit Chrom-Kohlenstoffzusatz im Plasmapuls
4. Einlegierung von Materialien, die in den bisher verwendeten Standardverfahren nicht einlegiert werden konnten, wie zum Beispiel Zirkonoxid
5. Einlegierung von Wolframkarbid

Bei allen Variationen war die Durchführung der Experimente im Hinblick auf den Versuchsablauf identisch.

Bei der erfindungsgemäßen Behandlung der Oberflächenschicht von austenitischem Stahl und insbesondere von Chrom-Nickel-Stahl werden kristalline Strukturen im Nanometerbereich gebildet, innerhalb derer Chromkarbide und Eisenkarbide entstehen. In Abb. 3a ist eine Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Aufnahme des unbehandelten Ausgangsmaterials gezeigt, in Abb. 3b eine TEM-Aufnahme der behandelten Randschicht als Chrom-Nickel-Stahl. Zwischen den aus dieser Aufnahme ersichtlichen Einzelstrukturen werden noch feinere Strukturen gefunden und mit einem Röntgendiffraktometer untersucht. Das Ergebnis ist in Abb. 4 gezeigt, aus der Hinweise auf Chromkarbide und Eisenkarbide entnommen werden können.

Bei den Versuchen mit St37 wurde eine Randschicht von ca. 25 µm Dicke erreicht, die Mikrohärte in dieser Schicht auf rund 1200 HV_{0,01} gesteigert. Diese Schichtproben wurden dann bei 570 K, 870 K und 1170 K im Ofen unter Luftatmosphäre jeweils 30 Minuten geglüht. Ein Abfallen der Schichtmikrohärte auf ca. 500 bis 1000 HV_{0,01} konnte ab der Wärmebehandlung bei 870 K beobachtet werden. Nach Glühen bei 1170 K ist die Randschicht nicht mehr vorhanden, stattdessen tritt eine dicke Zunderschicht um den ganzen Werkstoff herum auf.

TEM Untersuchungen der nicht wärmebehandelten Schicht zeigen verschiedene Strukturen, wie Zellstrukturen, streifenartige Bereiche, Karbideinschlüsse und Gebiete ohne erkennbare Strukturen.

Bei den Versuchen nach X12CrNi18.8 mit Kohlenstoffzusatz wurden ähnliche Ergebnisse festgestellt. Bei einer durchschnittlichen Schichtdicke von 25 µm wurde die Mikrohärte auf ca. 1600 HV_{0,01} gesteigert. Auch hier ergeben sich nach der Wärmebehandlung bei 870 K niedrigere Mikrohärten von ca. 850 bis 1500 HV_{0,01}, und nach

Glühen bei 1170 K ein Verschwinden der Schicht und eine Verzunderung des Werkstückes.

Bei den Versuchen mit Plasmapulsen, die neben dem Kohlenstoff noch Chrom im Plasmapulspul enthalten, konnte durch die Wärmebehandlung bei 1170 K eine Steigerung der Mikrohärtigkeit auf 750 HV_{0.01}, sowie eine Homogenisierung der Schicht erreicht werden. Nach der Modifizierung der Randschicht liegen in der Schicht weiche und harte Bereiche vor, so daß sich Härten von 250 bis 1700 HV_{0.01} ergeben. Nach dem Glühen bei 870 K waren die verschiedenen Schichtbereiche zwar aufgelöst, aber die Härte in der Schicht bewegte sich nur zwischen 250 und 400 HV_{0.01}. Erst durch das Glühen bei 1170 K ergab sich eine homogene Schicht mit gesteigerter Härte, von rund 750 HV_{0.01}.

Bei den Untersuchungen unter dem Elektronenmikroskop wurden häufig Bereiche mit Zellen und Streifen gefunden, aber auch strukturlose Bereiche. Nach der Wärmebehandlung bei 870 K wurden noch keine auffälligen Unterschiede festgestellt. Erst nach der Wärmebehandlung bei 1170 K kann ein Auflösen der Zellwände und ein Zusammenwachsen der Zellen erkannt werden.

Das unterschiedliche Verhalten der Schichthärte bei der Wärmebehandlung läßt sich dadurch erklären, daß in den ersten beiden Versuchsreihen in der Randschicht fast kein bzw. nur wenig Chrom enthalten war, wodurch sich eine Wärmebeständigkeit nur bis zu jeweils 870 K ergeben hat. Bei der 3. Versuchsreihe dagegen waren in der Randschicht durch die Zugabe von Chrom in den Plasmapulspul Karbidbildner enthalten, die für die Steigerung der Härte nach dem Glühen bei den hohen Temperaturen verantwortlich waren.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Verfahren können zur Erweiterung der bekannten Möglichkeiten zur Randschichtmodifikation zwei Oberflächenbehandlungsformen (Einlegieren und Umschmelzen) in einem Arbeitsschritt durchgeführt werden.

Das gleichzeitig stattfindende Einlegieren der in der Plasmaströmung mitgeführten Zusatzstoffe erfolgt im wesentlichen durch 2 Prozesse:

- Diffusion von Plasmakomponenten
- Materialtransport (im Target) der durch den Plasmapulspul induzierten Stoßwellen

Zur Abschätzung, inwieweit sich das in der Plasmaströmung mitgeführte Zusatzmaterial während der Schmelzphase der Randschicht im Werkstoff einlagern kann, werden die über die Stoßfront hinaus geltenden Erhaltungssätze von Rankine-Hu-

goniot verwendet. Mit der Stoßwellengeschwindigkeit für Eisen ($U_P = 6 \text{ km/s}$) und der physikalischen Gesetzmäßigkeit des Impacts läßt sich die Materialgeschwindigkeit U_P im Target für die experimentell ermittelte Plasmageschwindigkeit von $U_{P(\text{projektil})} = U_{P_L} = 3,5 \text{ km/s}$, bei Versuchen mit einer elektrothermischen Beschleunigungsanlage ergibt sich eine Ausbreitungsgeschwindigkeit des in der Plasmaströmung mitgeführten Kohlenstoffs in der Schmelzphase der Randschicht von etwa $500 \mu\text{m/s}$ bis 1 m/s .

Die Plasmaströmung bei diesem Verfahren dauert etwa $50 \mu\text{s}$ an. Daraus ergibt sich, daß sich vom Plasmastrahl mitbeschleunigte Zusatzstoffe durch die Nachlaufgeschwindigkeit der Stoßwellen in der gesamten, bis zu $30 \mu\text{m}$ tiefen Schmelzschicht einlagern können.

Im Gegensatz zu der sogenannten Schockhärtung kann hier eine Beeinflussung der Randschicht im geschmolzenen Zustand erfolgen.

3. AUSWAHL DER SUBSTRATMATERIALIEN UND ZUSATZSTOFFE FÜR DAS KURZZEITPLASMAPULSVERFAHREN

Die wesentlichen Ziele der Erzeugung von neuartigen Oberflächenschichten von zunächst beliebigen Werkstoffen mittels der Plasmakurzzeitbehandlung sind:

1. Erhöhung der Korrosions- und Zunderbeständigkeit
2. Erhöhung der Verschleißfestigkeit
3. Erzeugung von Randschichten zur Wärmedämmung
4. Verbesserung der Gleiteigenschaften

Die Werkstoffe werden in den folgenden Gruppen zusammengefaßt:

1. Eisenwerkstoffe
 - 1.1. Gußeisen
 - 1.2. Stahl
2. Kupferwerkstoffe
 - 2.1. Leitchupfer
 - 2.2. Kupferlegierungen
3. Hochtemperaturwerkstoffe
 - 3.1. hochschmelzende Metalle
 - 3.2. hochschmelzende Legierungen

4. Leichtmetalle und Leichtmetall-Legierungen

4.1. Leichtmetalle

4.2. Leichtmetall-Legierungen

5. Keramik

6. Gläser

7. Sinterwerkstoffe

Die Zusatzstoffe, die während bzw. nach der Plasmabildung in den Beschleuniger eingebracht werden, gliedern sich in zwei Bereiche:

1. Zusatzstoffe, die zum Hauptbestandteil der Oberflächenschicht werden (Zugabe großer Mengen).
2. Zusatzstoffe, die mit der aufgeschmolzenen Randschicht des Werkstoffs vermengt werden (Zugabe kleiner Mengen).

4. EINSCHMELZAUFTRAG VON ZUSATZMATERIAL

Durch eine mehrfache Behandlung der gleichen Oberflächenschicht erreicht man einen Einschmelzauftrag von Zusatzmaterial. Aufgrund der erfindungsgemäßen Vorgehensweise findet bei jeder Plasmapulsbehandlung ein Aufschmelzen der zu behandelnden Oberflächenschicht statt. Die "Tiefe" dieses Aufschmelzvorganges kann über die Parameter des Plasmapulses variiert werden. In jedem Fall tritt ein Einschmelzvorgang ein, bei dem das im Plasmapuls mitgeführte Material zum Teil in die Oberflächenschicht eingeschmolzen wird. Bei hinreichend viel im Plasmapuls mitgeführtem Material wird zusätzlich Material mit dem gleichen Plasmapuls zugeführt, das nicht in die zu behandelnde Oberfläche eingeschmolzen wird. Damit kann eine Beschichtung durchgeführt werden, bei der die erzeugte Beschichtung mit der zu behandelnden Oberfläche verschmolzen ist. Hierbei werden auch bei der als Beschichtung betrachteten Schicht wie bei der modifizierten Schicht die geschwünschten technischen Eigenschaften, wie Härte, Korrosionsfestigkeit usw. erzeugt.

Durch eine mehrfache Behandlung des gleichen Bereiches der Oberfläche kann mit diesem Verfahren eine kombinierte Oberflächenbehandlung und Beschichtung mit einer gewünschten Beschichtungsdicke erzeugt werden. Experimentell wurde bereits eine Dicke von 200 µm erreicht. Weiterhin kann das im Plasmapuls mitgeführte Material aus dem gleichen Material, wie die zu modifizierende Oberflächenschicht oder aber aus anderen Materialien bestehen. Zudem können bei einer mehrfachen Be-

handlung die Zusammensetzung des im Plasmapuls mitgeführten Materials, wie auch die den Plasmapuls bestimmenden Parameter von Puls zu Puls verändert werden, so daß besonders strukturierte Oberflächenbeschichtungen erzeugt werden.

Weiterhin kann man eine Aufhärtung der Randschicht von Nichteisenmetallen wie z.B. im System Cu/B oder Al/B erreichen.

Außerdem kann man bei der Verwendung von Stählen mit genügend hohem Kohlenstoffgehalt eine Umwandlungsverhalten unmittelbar unterhalb der nicht mehr aufgeschmolzenen Randschicht erzeugen, um auch hier gewünschte Eigenschaftsänderungen im Material einzustellen.

5. AUSGESTALTUNG DER BEEINFLUßTEN OBERFLÄCHENSCHICHT

Die zu beeinflussenden Oberflächen können eingeteilt werden in

1. Aussenflächen
2. Innenflächen

Diese können symmetrisch sein, wie zum Beispiel Kreis, Würfel, Kugel, Zylinder. auch können streifenförmige Oberflächen wie auch Schneiden, Spitzen behandelt werden. Schließlich sind beliebige Formen denkbar.

Die Plasmaerzeugung, Beaufschlagung mit Zusatzmaterial, sowie die Ausrichtung und Beschleunigung kann elektrothermisch oder elektromagnetisch sowie in einer beliebigen Kombination dieser Verfahren erfolgen.

Anordnung zur Behandlung zylindrischer Flächen von außen

Ein Laufring wird - wie dies in Abb. 5 schematisch gezeigt ist - durch zwei im Abstand d voneinander getrennt angebrachte Ringe mit dem Innenradius r_i und dem Außenradius r_a gebildet. An den oberen Laufring schließt sich nach außen ein Hochdruckring an und an diesen der Elektrodenring, der nur aus einem Teil besteht. Dies ist der Abb. 6 zu entnehmen. Wenn nötig, kann die Anordnung in zwei Halbringe getrennt werden, die vor der Behandlung zusammengesetzt werden.

Dies ist besonders für den Fall nötig, daß die zu behandelnde Fläche nicht in den Behandlungsring eingeführt werden kann, wie dies z.B. bei einer Kurbelwelle der Fall sein könnte.

Zylindrische Innenräume werden durch Plasmapulse behandelt, die radial nach außen gelenkt werden, wie es in Abb.7 dargestellt ist. Der von dem Plasmapul durchströmte Querschnitt könnte möglichst konstant gehalten werden, um eine gleichmäßige Behandlung zu erzielen.

Die lineare Anordnung, wie sie in Abb. 8 gezeigt ist, ist zur Behandlung von "Streifen" vorgesehen. Ebenso wie bei der zylinderförmigen wie auch punktuellen (kreisförmigen) Anordnung können Behandlungsbereiche ohne Unterbrechung der Schicht durch sequentielle Behandlung aneinander angeschlossen werden.

Die in Abb.8 gezeigte Anordnung kann außerdem sowohl in Richtung der x-Achse wie auch der z-Achse (beides auch gleichzeitig) von der rein linearen Anordnung abweichen, also eine z-dimensionale "Schlangenlinie" bilden.

Beeinflussung von ringförmigen Oberflächenschichten

Ringförmige Oberflächenschichten, die in einer Ebene liegen oder auch geneigt sind, (z.B. Ventilsitze und/oder Auflageflächen an Ventilen), können mit einem einzigen Plasmapul behandelt werden .

In Abb. 9 ist eine elektrothermische Anordnung zur Erzeugung von ringförmigen Plasmapulsen dargestellt. Der ringförmige Raum zwischen zwei konzentrischen Zylindern aus nicht leitendem Material wird auf der einen Seite durch eine der beiden Elektroden abgeschlossen. Auf der anderen Seite schließt sich ein Ringraum an, der durch zwei koaxiale Zylinder aus elektrisch leitfähigem Material gebildet wird. Diese stellen die zweite Elektrode dar. Das Plasma, mit oder ohne Zusatzstoffen, wird in dem Raum zwischen dem nicht leitenden Zylinder erzeugt und strömt dann durch den Ringraum zwischen dem leitfähigen Zylinder aus und trifft dann auf die zu beeinflussende Oberfläche.

In Abb. 10 ist eine Anordnung gezeigt, in der die gleiche Oberflächenbeeinflussung durch eine koaxiale Beschleuniger-Anordnung erreicht wird. Zwischen zwei koaxialen, leitfähigen Zylindern, die die beiden Elektroden bilden, ist z.T. ein ebenfalls koaxialer Zylinder aus einem elektrisch nicht leitfähigem Material angebracht. In den nicht durch diesen Isolator eingenommenen Raum zwischen den beiden koaxialen Elektroden wird das Material eingebracht, das bei Entladung der Kondensatorbatterie über diese beiden Elektroden das Plasma mit oder ohne Zusatzstoffe bildet. Dieses wird durch elektromagnetische Kräfte zum offenen Ende des ringförmigen Hohlraumes zwischen den beiden Elektroden hin beschleunigt und trifft dort auf die zu

behandelnde Oberfläche.

Eine ringförmige Beeinflussung einer Oberflächenschicht kann auch dadurch erreicht werden, daß der Bereich, der gemäß der Offenlegungsschrift DE 42 26 229 A 1 "Verfahren und Vorrichtung zur Impulsbeaufschlagung einer Festkörperoberfläche, insbesondere einer Werkstoffoberfläche" behandelt wird, zum Teil abgedeckt wird.

Das gleiche Verfahren kann auch bei konischer Ausbildung der zu behandelnden Fläche erfolgen. Ein schräges Auftreffen des Plasmapulses verbessert die Oberflächenqualität, verringert aber im allgemeinen die Tiefe der beeinflussten Schicht.

Beide Anordnungen nach Abbildung 9 und 10 können auch konvergent oder divergent ausgebildet werden, um eine Anpassung an den Winkel der zu behandelnden Oberfläche vorzunehmen. Weiterhin können in beiden Anordnungen koaxiale Hohlräume innerhalb der inneren Elektrode bzw. innerhalb der inneren Brennkammerwand angeordnet werden, durch die z.B. bei einer Behandlung der Unterseite und Ventilteller von Ventilen bei Automotoren die Ventilstößel gehoben werden können.

Prozeßparameter	Schockhärtung	Plasma-Puls-Härtung
Dauer [s]	$10^{-9} - 10^{-8}$	$10^{-6} - 10^{-5}$
Intensität [W/cm ²]	$10^9 - 10^{10}$	$10^6 - 10^7$
Temperatur [K]	ca. 10^4	ca. 10^4
Druck [kbar]	ca. 1	1 - 5
Geschwindigkeit [km/s]	1 - 100	~ 20
Richtung	senkrecht zur Oberfläche	senkrecht zur Oberfläche mit $\sim \pm 45^\circ$

Tabelle 1: Vergleich der Prozeßparameter bei Schockhärtung und Plasmapulshärtung

Korrosions- beständigkeit	Verschleiß- festigkeit	Wärme- dämmung	Verbesserung der Gleiteigen- schaften
Al, Ti, Cu, Zn, Sn, Pb, Cr, Ta, Ni, Mo, Fe, W, W, P und deren Kombinati- onen; TiB ₂ , ZrB ₂ , FeB, Fe ₂ B, CrC, Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃ , NbC, TaC, WC, Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , MgO, CaO, SiO ₂ , Cr ₂ O ₃ und deren Kombinati- onen; Au, Pt, Rh; SiN, TiN, CrN; ZrC, HfO ₂ , Y ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , La ₂ Hf ₂ O ₇ , CaZrO ₃ , BeO ₂ und deren Kombinati- onen (geringe O ₂ - Durchlässigkeit bei hohen Temperaturen);	Cr, Mo und deren Kombinationen; SiC, Al ₂ O ₃ , NiCr und deren Kombi- nationen; Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W- Boride, Karbide, Nitride, Oxide, Silicide und deren Kombinationen	Keramische Schutzschichten wie Karbide, Bori- de, Silicide, Nitride, Oxide, Silikate;	Mo, Cu, Co, Ag, Au, In, Sn, Pb und deren Kombinati- onen; Graphit; NiC, BN _(HEX) , PbO, CaF ₂ , Fe ₂ B, MoS ₂ , MoSe ₂ , WS ₂ , WSe ₂ und deren Kombinationen

Tabelle 2: Zusatzstoffe als Hauptbestandteil der Oberflächenschicht unabhängig vom Werkstoff

Werkstoff	Korrosions- beständigkeit	Verschleiß- festigkeit	Wärme- dämmung	Verbesserung der Gleiteigen- schaften
Gußeisen	Cu, Ni, Sn, Cr, Al, Si und deren Kombi- nationen;	C, Ni, Cr, W, Mo, Si und Si- Verbindungen, Mg und Mg- Verbindungen;	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , ZrO ₂ , MgO, CaO, SiO ₂ und deren Kombinationen	
Stahl	C, Si, Ni, Cr, Zn, Al (Nitrier- eignung), Cu, Mo, S und deren Kombi- nationen;	C, Mn, Ni, Cr, Si, B, NH ₃ , Mo, W, V, Nb, Ti durch Bildung von Sonder- karbiden	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , ZrO ₂ , MgO, CaO, SiO ₂ und deren Kombinationen	
Leitkupfer	Be, Zn, B;	Ag, Cd, Cr, Be; Einlagerung von Metall- oxiden wie Al ₂ O ₃ , TiO ₂ (Dispersions- härtung)		
Kupfer- legierungen	Al, Be, Sn, Ni und deren Kombinationen ;	Ag, Cd, Cr, Zr, Be, Mn, As, Si, Al, Zn, Sn, Ni und deren Kombinationen;		Pb, Sn
hoch- schmelzende Metalle	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ ;	Ti, Fe, Ni und deren Kombi- nationen; bei W und Mo: K, Si und Al-Verbin- dungen;	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ ;	
hoch- schmelzende Legierungen	Cr;	C, Zr, Hf, Ti, Re und deren Kombinationen;	MgO, ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ und deren Kombi- nationen;	
Leichtmetalle	N, Cu, Al ₂ O ₃ , AlN, B;	Al ₂ O ₃ , MgO;	Al ₂ O ₃ ;	

Leichtmetall-Legierungen	Mg, Mn, Ti, Be, B und deren Kombinationen;	Cu, Si, Mn, Mg, Ni und deren Kombinationen;		
Keramik	Al, Mg, Ti - Nitride;	Metalle zur Bildung von Cermets;		
Gläser	Karbide, Oxide, Boride, Silicide, Nitride, Silicate;		Karbide, Oxide, Boride, Silicide, Nitride, Silicate;	

Tabelle 3: Zusatzstoffe, die mit der aufgeschmolzenen Randschicht des Werkstoffs vermengt werden.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Beaufschlagung und Beeinflussung einer Festkörperoberfläche, insbesondere einer Werkstoffoberfläche,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die Beaufschlagung mit einem kurzzeitigen Impuls einer Masse hoher Energie und Dichte erfolgt, bei dem die in einem Energiespeicher gespeicherte Energie in einen Energiewandler geleitet und dort auf einen in Richtung der Festkörperoberfläche zu beschleunigenden Energieträger in Gas-, Flüssigkeits- oder Feststoffform oder eines Gemisches dieser Stoffe derart übertragen wird, daß der auf die Festkörperoberfläche auftreffende Impuls mit der Randschicht des Festkörpers in Wechselwirkung tritt und in einer dünnen Randschicht Veränderungen im Gefüge und / oder in der Struktur und / oder in der Zusammensetzung bewirkt, und daß nach dieser Beeinflussung der Werkstoffoberfläche eine Wärmebehandlung durchgeführt wird, während derer der behandelte Werkstoff über eine vorgebbare Zeitspanne einer erhöhten Temperatur ausgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t ,
daß der behandelte Werkstoff während einer Zeitspanne von eins bis fünf Stunden, insbesondere während einer Zeitspanne von zwei bis drei Stunden einer Temperatur im Bereich von 400°K und 1500°K bzw. zwischen 400°K und 1500°K, insbesondere einer Temperatur im Bereich von etwa 570°K und 1270°K bzw. zwischen 570°K und 1270°K ausgesetzt wird, wobei vor dieser Temperaturbehandlung die plasmadynamischen Parameter des Plasmapulses und auch die Zusammensetzung und Menge der im jeweiligen Plasmapulss enthaltenen sowie von diesem mitgeführten Stoffe vorgebbar sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet ,
daß als zu beeinflussende Werkstoffe austenitische Stähle, zum Beispiel X12CrNi 18 8, verwendet werden und wobei zur Steigerung der Härte der behandelten Schicht bei hinreichend großer Beigabe von Chrom Karbidbildner in der Oberfläche erzeugt werden, die eine hohe Härte bis zu einer Temperatur von 1170°K gewährleisten.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet ,
daß die jeweils gewünschten Eigenschaften wie Härte, Korrosionsbeständigkeit, Wärmedämmung und / oder Gleiteigenschaften durch Vorgabe und Kombinationen von Plasmapulsparametern, Zusammensetzung des Plasmapulses sowie der Zusatzmaterialien und Werkstoffe erreicht werden (siehe Tabelle 2).
5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet ,
daß Materialien wie beispielsweise Zirkonoxid oder Wolframkarbid in Stahl einlegiert werden oder Nichteisenwerkstoffe wie beispielsweise Kupferoberflächenschichten mit einer Härte von circa 800 HV_{0.01} durch Zufügung von Bor zum Plasmapuls erzeugt werden.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet ,
daß aufgrund der extremen Prozeßbedingungen (siehe Tabelle 1) an der Werkstoffoberfläche Nichtgleichgewichtszustände geschaffen werden, die ein Einlegieren nicht legierbarer Bestandteile ermöglichen.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet ,
daß durch Kombination der Plasmapulsparameter sowie der Zusammensetzung des Plasmapulses sowie durch die Wahl der Zusatzmaterialien ein Einschmelzauftrag gebildet

wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß durch eine Mehrfachbehandlung des gleichen Bereichs eine Oberflächenbehandlung und Beschichtung erzeugt wird, wobei bei jeder Behandlung eine Einschmelzung und Einlegierung erfolgt und die Parameter sowie die Zusammensetzung des Plasmapulses wie auch der Zusatzstoffe von Plasmapulss zu Plasmapulss abänderbar sind, um eine Strukturierung der Schicht zu erreichen, wobei das Material des Plasmapulses wie auch der Zusatzstoffe dabei auch durch Erosion und / oder Ablation der Bauteile des Erzeugers des Plasmapulses bestehen kann.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die zur Durchführung des Verfahrens verwendeten Plasmabeschleuniger in Abhängigkeit von der Geometrie der vorgegebenen Werkstoffoberfläche gestaltet und / oder ausgerüstet sind, um eine effektive Behandlung der jeweiligen Oberfläche zu gewährleisten, wobei zylindrische Flächen von außen mit Vorrichtungen gemäß den Abbildungen 5 und 6, zylindrische Flächen von innen mit einer Anordnung gemäß Abbildung 10 behandelt werden, wobei der elektrothermisch oder plasmadynamisch erzeugte Plasmapulss radial nach außen umgelenkt und der neue plasmadurchströmte Querschnitt möglichst konstant gehalten wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß lineare Anordnungen mit einer Vorrichtung nach Abbildung 8, kreisförmige Geometrien mit Anordnungen nach den Abbildungen 9 und 10 behandelt werden und auch eine Behandlung mit Kombinationen der beschriebenen Anordnungen ermöglicht wird.

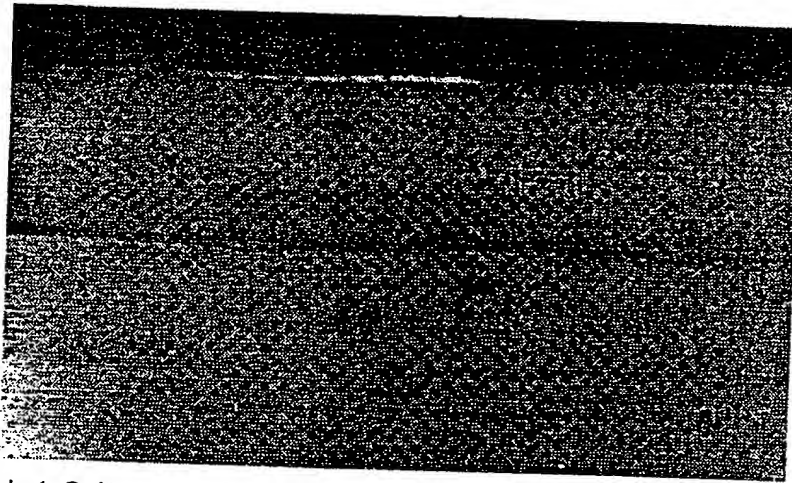


Abb. 1: Gefüge der Randschicht von behandeltem Armco-Fe mit 1% C-Anteil

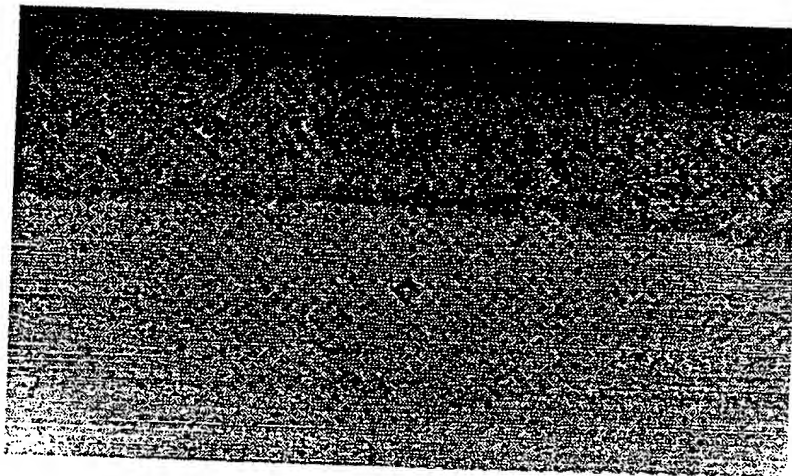


Abb. 2: Gefüge der Randschicht von behandeltem Armco-Fe mit 0,5% C-Anteil



Abb. 3: a) TEM-Aufnahme des unbehandelten Ausgangsmaterials
b) TEM-Aufnahme der behandeltem Randschicht von Chrom-Nickel-Stahl

ERSATZBLATT (REGEL 26)

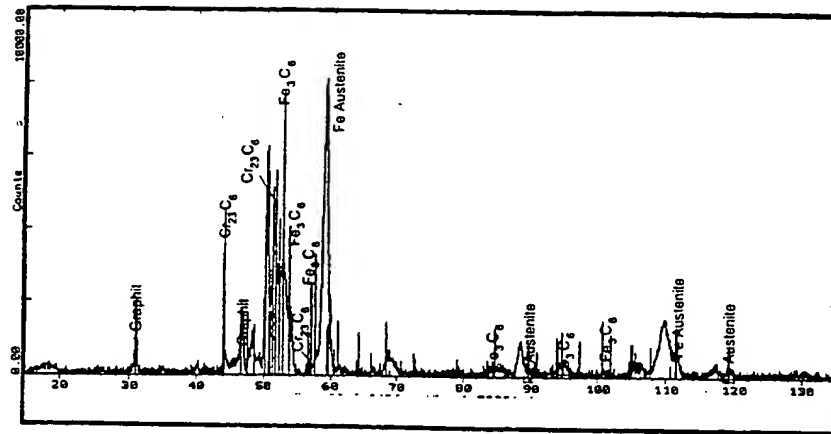


Abb. 4: Ergebnis einer röntgendiffraktometrischen Untersuchung

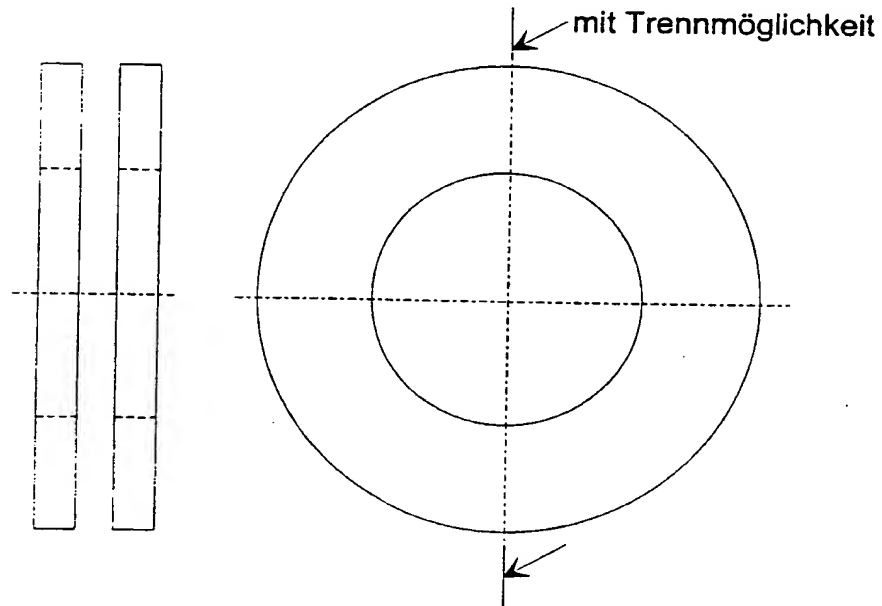


Abb. 5: Schematische Darstellung eines Laufrings zur Behandlung zylindrischer Flächen

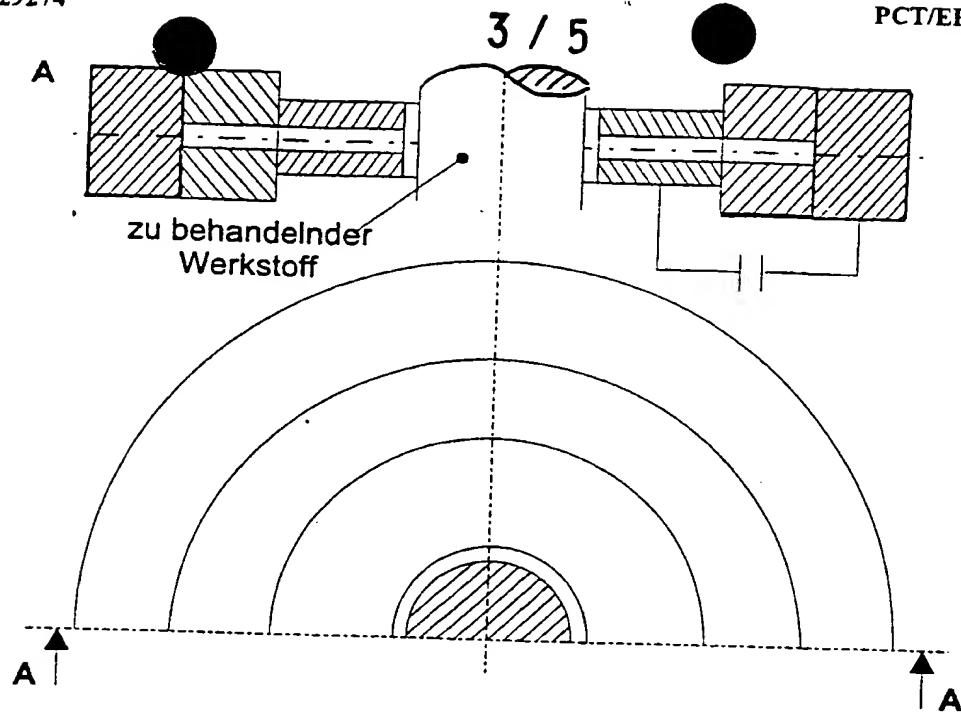


Abb. 6: Anordnung zur Behandlung zylindrischer Flächen

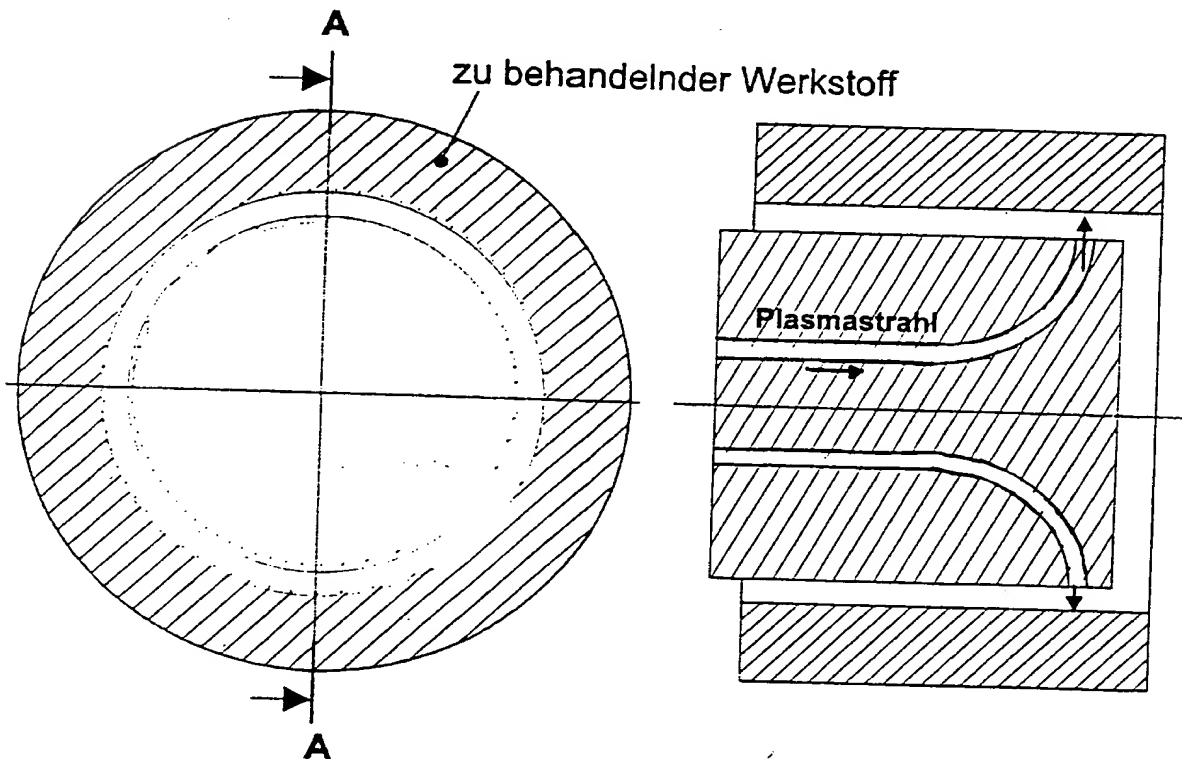


Abb. 7: Anordnung zur Behandlung zylindrischer Oberflächen von innen

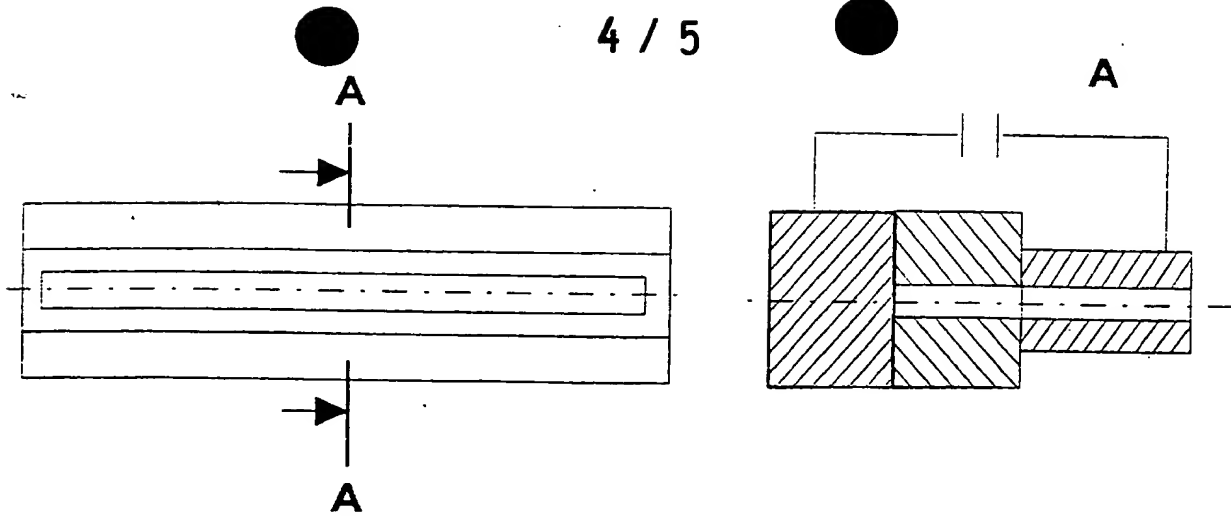


Abb.8: Lineare Anordnung

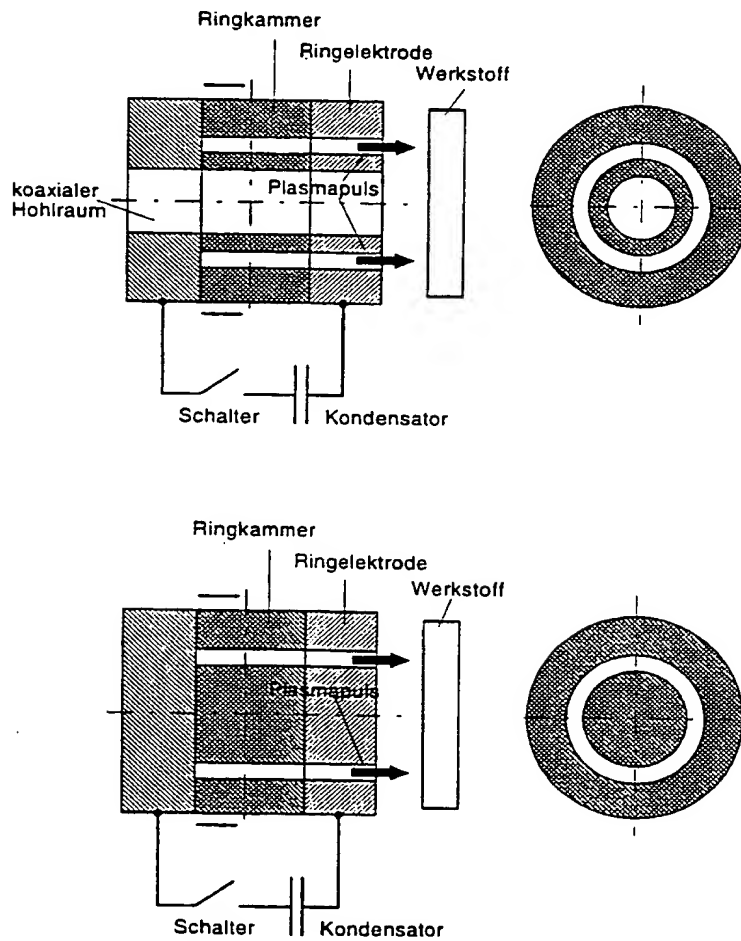


Abb.9: Elektrothermisches Gerät

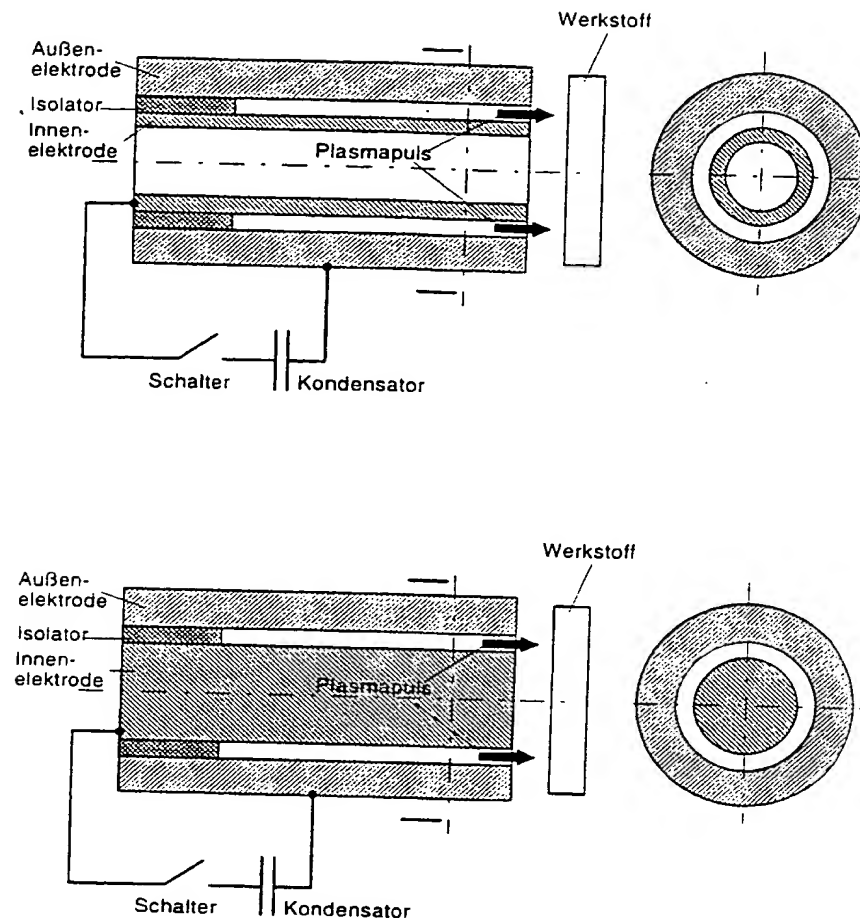


Abb.10: Koaxialer Beschleuniger

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
EP 95/01594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23C26/02 C23C8/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 438 971 (GEBRUDER SULZER) 31 July 1991 see claims 1,7-10 ---	1,7
X	EP,A,0 246 828 (DAIDO TOKUSHUKO) 25 November 1987 see page 11, line 16 - line 23; claims 1-21; figures 1-6 ---	1,7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11 no. 18 (C-398), 17 January 1987 & JP,A,61 194166 (HONDA MOTOR) 28 August 1986, see abstract --- -/--	1,7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 August 1995

Date of mailing of the international search report

08.09.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Elsen, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ional Application No

PCT/EP 95/01594

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
------------	--	-----------------------

A	GB,A,2 177 040 (HONDA GIKEN) 14. January 1987 see page 3, line 1 - page 4, line 123; claims 1-19; figures 1-19 ---	1,3-10
---	---	--------

A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 18 no. 68 (C-1161) ,4 February 1994 & JP,A,05 279836 (DAIDO STEEL) 26 October 1993, see abstract ---	1
---	--	---

A	EP,A,0 352 220 (GEBRUDER SULZER) 24 January 1990 see claims 1,5,7; figure 1 ---	1,7
---	--	-----

A	US,A,4 878 953 (GILBERT A. SALTZMAN) 7 November 1989 see claims 1-12; figure 1 ---	1,4,7
---	---	-------

A	DE,A,24 35 446 (HOLLINGSWORTH) 16 June 1976 see claims 1,4,5; figures 1-6 ---	1
---	--	---

A	WO,A,93 23587 (IGENWERT) 25 November 1993 cited in the application see claims 1-34; figures 1-8 ---	1
---	--	---

A	EP,A,0 260 706 (YOSHIDA KOGYO) 23 March 1988 see claim 3; figure 1 ---	1,4,7
---	---	-------

A	DE,A,42 38 993 (LEYBOLD DURFERRIT) 1 July 1993 see claims 1-7 ---	4
---	--	---

A	WO,A,91 05072 (THE UNIVERSITY OF BIRMINGHAM) 18 April 1991 see claims 1-10 ---	1,7,8
---	---	-------

A	US,A,4 864 094 (GILBERT A. SALTZMAN) 5 September 1989 see column 3, line 30 - line 57; claim 1; figure 2 -----	1,7,8
---	--	-------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

EP 95/01594

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-438971	31-07-91	DE-D- 59005683 ES-T- 2053163 JP-A- 4214879 US-A- 5230755	16-06-94 16-07-94 05-08-92 27-07-93
EP-A-246828	25-11-87	JP-A- 62270763 JP-A- 62270277 DE-A- 3773258 US-A- 4902359	25-11-87 24-11-87 31-10-91 20-02-90
GB-A-2177040	14-01-87	JP-C- 1718613 JP-B- 3075611 JP-A- 62013521 CA-A- 1254082 DE-A- 3623047 US-A- 4772340	14-12-92 02-12-91 22-01-87 16-05-89 22-01-87 20-09-88
EP-A-352220	24-01-90	CH-A- 675260 JP-A- 2047279 US-A- 5143557	14-09-90 16-02-90 01-09-92
US-A-4878953	07-11-89	NONE	
DE-A-2435446	16-06-76	NONE	
WO-A-9323587	25-11-93	DE-A- 4226229 EP-A- 0596092 JP-T- 6511518	10-02-94 11-05-94 22-12-94
EP-A-260706	23-03-88	JP-B- 6084548 JP-A- 63076885 DE-A- 3781228 US-A- 4834806	26-10-94 07-04-88 24-09-92 30-05-89
DE-A-4238993	01-07-93	EP-A- 0552460 JP-A- 6057404 US-A- 5383980	28-07-93 01-03-94 24-01-95
WO-A-9105072	18-04-91	EP-A- 0494977	22-07-92